



TITLE:

分子スペクトルより見た鹽素の分子構造

AUTHOR(S):

北川, 徹三

CITATION:

北川, 徹三. 分子スペクトルより見た鹽素の分子構造. 物理化學の進歩
1934, 7(2): 82-102

ISSUE DATE:

1934-02-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45972>

RIGHT:

分子スペクトルより見た鹽素の分子構造

北 川 徹 三

〔I〕 鹽素の吸収スペクトル

帯スペクトルと連続スペクトル 鹽素瓦斯が特有の帶黃綠色を呈してゐるのは、スペクトルの青、紫及び紫外部に於ける、鹽素分子による強い吸収に起因するのである。鹽素の吸収スペクトルを見れば 2300\AA より約 5000\AA の間に連続的吸収があり、極大値は 3300\AA の所にある。そして連続的吸収の最も長波長の端には十數個の弱い帯吸収が認められる。吸収帯と連続吸収との境の波長は理論的に 4785\AA である。

一般に光を當てゝ反應が進行する光化學反應に於ては、反應物質中に先づ光のエネルギーを吸収して活性状態となる分子が存在する。活性分子は過剰の活性エネルギーを以て、第二次反應を誘起するのである。若し反應物質の一としてハロゲンを含む光化學反應に於ては光の acceptor となる分子は、いつもハロゲン分子である。今 H_2 と Cl_2 の混合物を光化學的に反應せしめる場合に、照射する光の波長として 4785\AA より短波長のものを用ひた時と、長波長の光を用ひた時とによつて全く反應機構を異にするのである。夫れ故にこの反應に於て光を吸収するのは Cl_2 分子であつて 4785\AA より短波長光(即ちスペクトルに於て連続吸収部の光)を吸収する場合と、それより長波長光(即ち吸収帯部の光)を吸収する場合と、 Cl_2 の分子活性化の有様が全く異つてゐると考へなければならぬ。

Franck に依れば氣體分子が連続的吸収部の光を吸収した時は、解離して二個

(北川徹三) 分子スペクトルより見た塩素の分子構造 (83)

の原子を生ずる。その中、一は正規原子で、他は励起原子である。即ちこの場合活性化と云ふのは分子解離の事である。然るに吸収帯部の光を吸収した塩素分子は原子に分解する事なく分子のまゝ活性状態となつてゐる。言ひ換へると励起状態の分子となつてゐる。励起分子は帯スペクトルの研究から正規分子に比べて分子を構成する二個の原子間の距離が甚だ擴つてゐる(即ち夫々 2.42\AA 及び 1.98\AA) のみならず、この状態に於ける分子解離熱が正規状態の夫れに比べて非常に小さい(0.89volt 及び 2.47volt)。故に励起分子は原子間の結合力が弱くなつてゐると考へなければならぬ。他の分子との衝突によつて容易に原子状塩素を生ずるのである。

連続吸収部の光によつて解離して生じた二種の原子即ち励起 ($^2P_{1/2}$) 及び正規 ($^3P_{3/2}$) 原子の間には 881cm^{-1} のエネルギーの差がある。何れが化學反應に、より有効であるかと云ふ事は未だ詳かでない。

斯くの如く塩素の吸収スペクトルに於て連続スペクトルは Cl_2 の解離を示すものであるから、塩素の分子構造に關しては何等得る所がない。故に以下帯スペクトルの研究から得られた塩素の励起分子及び正規分子の構造に付いて述べよう。

〔II〕 塩素の帯スペクトル

(1) 實驗事實 Laird⁴⁾ は始めて長さ 137 寸の吸収管を用ひて塩素の吸収スペクトルを観察し、多數の吸収帯を測定した。其後、近年に中村氏⁵⁾及び Kuhn⁶⁾ の二研究が同時に出てゐる。前者の方が長い吸収管を使用したので、測定せられた帯の数も多い。中村氏の實驗裝置を述べると、吸収管として長さ 1.5 米より最長 12.6 米の硝子管に一氣壓迄塩素瓦斯を封入し、炭素弧光の陽極を光源として吸収管を通して來た光を Hilger replica grating 及び 3m. concave grating spectrograph にかけて分散せしめる。分光器の分散度は D 線附近に於て夫々 $23\text{\AA}/\text{mm.}$ 及び $6\text{\AA}/\text{mm.}$ である。乾板は Ilford の process 及び panchromatic process plate を

(84) (北川徹三) 分子スペクトルより見た鹽素の分子構造

用ひる

鹽素の吸収帯は非常に微弱なので、少くとも1米以上の吸収層を通過しなければ明瞭な吸収帯を得る事は困難である。故に管を長くするに従つて益々多くの吸収帯が現れて来る。此の轉移は $O_u^+ \xrightarrow{31} {}^1\Sigma_g^+$ によるものであると考へられてゐる。

一般に吸収帯が現れるのは分子振動エネルギーの變化に原因するものである。今一個の吸収帯をとつてみると、それ自身の構造は連続したスペクトルではなくて、多數の非連續的な密集した吸収線より成つてゐる。各々の吸収線は分子回轉エネルギーの變化に依つて現れるものである。吸収線の間の間隔は鹽素ならば紫外の方向に益々密集、收斂して帯の頭 (Band-head) を形成してゐる。故に鹽素に於てはどの一の帯をとつてみても、すべて赤外の方に暈せられ (shaded) てゐるのを見る。その他のハロゲン分子及び OH, NH, 赤 CN, O_2 , S_2 等は何れも赤外の方に、 C_2 , N_2 (1st. pos.), 紫 CN の一部等は何れも紫外の方に暈せられてゐるので、何れの方に暈せられてゐるかは帯を生ずる分子を決定する上に重要な目安である。

さて吸収帯の波長としては實驗的に帯頭の波長を測定する。理論的に吸収帯の位置と云ふ場合には、帯の原點 (Band-origin) と稱する分子回轉を全く伴はない轉移による吸収線に相當する波長を用ひる。しかし帯の原點と帯頭とは多くの分子に於て非常に近いので近似的に帯頭の波長を用ひる事が出来る。

中村氏に依つて測定せられた 78 個の帯頭の真空中に於ける波長 (λ , Å) 及び波數 (ν , cm^{-1}) は第一表の如くである。* 印を附した數個の帯は常溫に於ては如何に長い吸収管を用ひても全く現れないか又非常に弱いものであるが、吸収管を高溫度に熱すると (820°C) 始めて強く現れる。(CII)(7)参照)

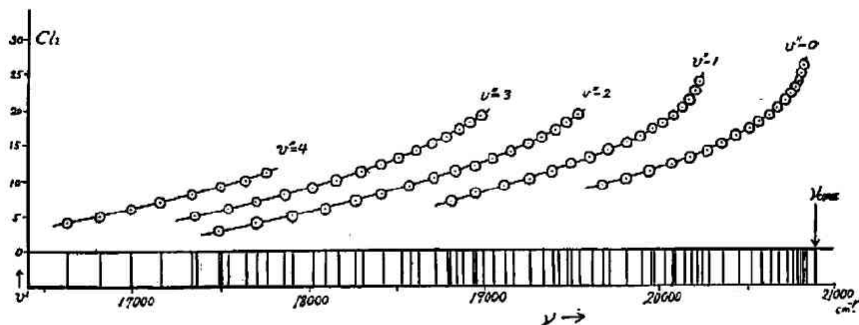
(北川徹三) 分子スペクトルより見た鹽素の分子構造 (85)

第 一 表

$\lambda, \text{\AA.}$	ν, cm^{-1}	$\lambda, \text{\AA.}$	ν, cm^{-1}	$\lambda, \text{\AA.}$	ν, cm^{-1}
4799.3	20836.4	5072.4	19714.5	5398.7	18523.0
4801.3	20827.7	5083.0	19673.4	5429.5	18417.9
4805.8	20808.2	5097.5	19617.5	5430.5	18414.5
4809.3	20793.0	5118.6	19536.6	* 5465.7	18295.9
4817.5	20757.7	5126.4	19506.9	5475.9	18261.8
4824.5	20727.5	5133.9	19481.4	* 5504.5	18167.0
4835.1	20682.1	5149.0	19421.3	5528.3	18083.8
4846.5	20633.5	5157.6	19388.9	* 5548.0	18024.5
4858.7	20581.6	5170.6	19340.1	5588.5	17893.9
4873.4	20519.6	5191.4	19262.5	* 5597.0	17866.7
4891.4	20444.1	5192.2	19259.7	* 5629.0	17765.1
4910.6	20364.1	5216.0	19171.8	* 5647.5	17707.0
4931.5	20277.8	5230.0	19120.5	5649.1	17701.9
4940.6	20240.5	5242.9	19073.4	* 5660.7	17637.6
4948.0	20210.2	5264.9	18993.7	* 5702.4	17536.5
4955.9	20178.0	5271.5	18969.0	* 5715.6	17496.0
4956.0	20177.6	5272.4	18966.7	5715.8	17495.4
4966.8	20133.7	5280.8	18939.5	* 5763.0	17352.1
4979.4	20082.7	5298.1	18874.7	* 5767.5	17333.5
4982.4	20070.7	5306.7	18844.1	* 5825.2	17166.8
4992.6	20025.6	5316.6	18809.0	* 5883.6	16994.1
5009.6	19961.6	5319.5	18798.8	* 5947.7	16813.1
5013.0	19948.1	5343.4	18714.7	* 6012.7	16631.5
5027.3	19891.4	5344.7	18710.1	* 6082.5	16440.6
5048.3	19808.7	5368.5	18627.2	* 6152	16255
5048.3	19808.7	5382.5	18578.7	* 6221	16075

(86) (北川徹三) 分子スペクトルより見た鹽素の分子構造

第 一 圖



(2) 帶頭分析 第一圖は横軸に ν をとり、第一表の結果を配列したものである。縦の短線は帶頭の位置を表はしてゐる。最も ν の大なる端に於ては帶頭の間の間隔が規則正しく狭くなつて行くのが見える。これより先きは實際上測定が不可能であるが遂には収斂して $\nu_{\text{conv}} = 20893 \text{ cm}^{-1}$ (即ち 4785 \AA) に至れば連続スペクトルに接続するのである。

今こゝに鹽素の正規分子が、ある振動階段(その振動量子数を v' とする)にあるものとする。分子が勵起せられて、 v' なる振動量子数を有する振動階段に移つたとしたならば一の吸収帶、 $v' \leftarrow v''$ が現はれる。若し唯一の v'' なる振動階段から種々の v' に轉移が起つたならば波長が少しづつ異なる一群の帶即ち帶級數(Band-progression)を生ずる事になる。

第一圖は、一見すれば帶頭の位置は甚だ亂雑に配列してゐるかの様に見えるが、之に帶頭分析(Band-analysis)を行ふと、圖の上部を見れば明かなるやうに數個の帶級數に整理する事が出来る。即ち一の曲線上に乗るものは一の帶級數であつて、

—(紹 介)—

(北川徹三) 分子スペクトルより見た遷移の分子構造

(87)

第 二 表

	0	1	2	3	4
4			17495.4		
			205.5		206.5
5			17701.9		
			192.0		192.0
6			17893.9	541.8	*17352.1 539.0 *16813.1
			194.9	184.4	181.0 186.9
7			18088.8	552.3	*17536.5 542.4 *16994.1
			173.0	170.5	172.7 172.1
8		18890.0	547.2	18261.8	554.8
		160.9	156.1	*17707.0	540.2
		18969.9	552.0	18417.9	551.2
		150.6	149.7	*17866.7	528.2
9		19120.5	541.8	18578.7	554.2
	19673.4	552.9	139.2	*18024.5	528.6
10	135.3	139.2	131.4	*18167.0	529.4
11	19808.7	549.0	129.2	18710.1	543.1
	139.4	139.2	134.0	*18295.9	530.8
12	19948.1	559.2	118.0	18844.1	548.2
	122.6	118.0	122.6	*18414.5	552.2
13	20070.7	568.8	110.0	18966.7	550.4
	106.9	110.0	106.7	18523.0	550.4
14	20177.6	560.1	97.9	19073.4	550.4
	100.2	97.9	98.4	18627.2	544.6
15	20277.8	563.3	94.3	19171.8	544.6
	86.3	94.3	96.8	18714.7	547.9
16	20364.1	565.4	82.7	19262.6	547.9
	80.0	82.7	77.5	18798.8	541.3
17	20444.1	552.7	75.5	19340.1	541.3
	75.5	75.5	81.2	18798.8	541.3
18	20519.6	550.0	64.0	19421.3	541.3
	62.0	64.0	66.1	18747.7	541.3
19	20581.5	550.0	57.1	19481.4	544.9
	51.9	57.1	55.2	18936.5	544.9
20	20633.5	550.8	51.0	19536.6	542.9
	48.6	51.0	44.3	18993.7	542.9
21	20682.1	548.4	41.3		
	45.1	41.3	32.2		
22	20727.5	548.5	30.2		
	30.2	30.2	30.3		
23	20757.7	547.5	30.3		
	35.3	30.3	20.5		
24	20793.0	552.5			
	13.2				
25	20808.2				
	19.5				
26	20827.7				
	8.7				
27	20836.4				
[20893 = $\nu_{\text{conv.}}$]					
	554.6	545.4	547.8	534.1	← 平均値

(88) (北川徹三) 分子スペクトルより見た鹽素の分子構造

$v''=0, 1, 2, 3, 4$ よりの五の帯級数からこの帯系 (Band-system) が成つてゐる事が分る。縦軸には v' の値をとる。

(3) 組合せの法則 此の關係は又縦及び横に夫々勵起及び正規状態の振動量子数 v' 及び v'' をとれば帯頭を表はす波数は第二表の型式にまとめる事が出来る。この表に於て一つの縦行に並ぶ帯は夫々の帯級数である。今例へば第一行即ち $v''=0$ なる v' 帯級数 (v' -progression) に於て、相隣る二の帯の波数差(列間の細字)をとつてみると、之は勵起分子の有する振動階段の間隔に相當する。第二行即ち $v''=1$ なる帯級数に於て、相隣る二の帯の波数差をとつてみても全く同一の振動階段の間隔を與へる。他の帯級数に就ても同様である。従てこの波数差はこれを横に眺める時はすべての行に於て、皆等しい値とならねばならない。即ち組合せの法則 (Combination principle) が成立してゐる。その平均値より概算的に勵起状態の振動階段を畫く事が出来る。

次に一の横列に並んでゐる帯は、亦一の帯級数である。例へば $v'=12$ より $v''=0, 1, 2, 3, 4$ なる一の v'' 帯級数 (v'' -progression) が成り立つてゐる。横列に於ても亦組合せの法則が成立するから、一の列に並ぶ相隣る二の帯の波数差(行間の細字)は正規分子の振動階段に等しく、縦に皆等しい値になる。その平均値より概算的に正規的状态の振動階段が得られる。

(4) 振動エネルギー式 量子力学に依れば二原子より成る分子の振動エネルギーは次の如く表される。今分子を構成する二個の原子が、分子軸に沿ふて平衡位置を中心として、一定の振幅を以て振動してゐると考へる。振動エネルギー E_v は振動量子数 v の函数を以て表はされるから $\frac{1}{hc} E_v = G(v)$, cm^{-1} とすれば (h は Planck 恒数, c は真空中の光速度), 振動項 $G(v)$ は次式で示される。

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + y_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (1)$$

ここに ω_e , $x_e \omega_e$ 及び $y_e \omega_e$ は正規及び勵起状態に夫々特有な常数であつて、 $1 > x_e > y_e$ なる關係がある。又 $x_e \omega_e$, $y_e \omega_e$ は分子振動が非調和的であるが爲に入つ

て来た係数で、もし調和振動であるならば消失すべきものである。

(1) に $v=0, 1, 2, 3, \dots$ 等の整数値を代入すれば各振動量子数に對應する振動階段を求める事が出来る。今 $v=0$ を代入すれば、その分子状態に於て存在し得る最も低い振動階段を與へる。即ち

$$G(0) = \frac{1}{2}\omega_0 - \frac{1}{4}x_0\omega_0 + \frac{1}{8}y_0\omega_0 + \dots \quad (2)$$

若し全くエネルギーを有しない $G(v)=0$ なる状態を得ようと思つたならば $v = -\frac{1}{2}$ を代入しなければならない。之は唯理論的に存在するのみで、實際はあり得ない状態である。實際上存在し得る最も低い階段に於ては $G(0)$ なる若干のエネルギーを保有してゐるが故に、分子を絶対零度に冷却してもやはり振動を止めない。 $G(0)$ を零度振動エネルギーと云ふ。

振動階段の相隣る二つの間の間隔は(1)より

$$\Delta G\left(v + \frac{1}{2}\right) = G(v+1) - G(v) = \omega_0 - 2x_0v_0(v+1) + \dots \quad (3)$$

となる。故に v が増加するに従つて間隔は次第に減少する。

Cl_2 に於てある方法によつて(II)(8)参照)求められた ω_0 と x_0v_0 の値は第三表の如くである。 $y_0\omega_0$ はこれらに比べて非常に小さいので實際上無視しても差支えない。今この値を(1)及び(3)に代入して $G(v)$ 及び $\Delta G\left(v + \frac{1}{2}\right)$ を計算すれば第四表の如くなる。 $\Delta G\left(v + \frac{1}{2}\right)$ を第二表と比較するとかなり一致してゐる。

第 三 表

	ω_0, cm^{-1}	x_0v_0, cm^{-1}
勵起状態	261.1	5.42
正規状態	564.9	4.0

正 規 狀 態			勵 起 狀 態		
v''	$G''(v''), \text{cm}^{-1}$	$\Delta G''\left(v'' + \frac{1}{2}\right), \text{cm}^{-1}$	v'	$G'(v'), \text{cm}^{-1}$	$\Delta G'\left(v' + \frac{1}{2}\right), \text{cm}^{-1}$
0	281.5	$281.5 = G''(0)$	0	129.2	$129.2 = G'(0)$
1	838.4	556.9	1	379.5	250.3
2	1387.3	548.9	2	618.9	239.4
3	1928.2	540.9	3	847.5	228.6
4	2461.1	532.9	4	1065.2	217.7
5	2986.0	524.9	5	1272.1	206.9
6	3502.9	516.9	6	1468.4	196.1
			7	1653.4	185.2
			8	1827.8	174.4
			9	1991.3	163.5
			10	2144.0	152.7
			11	2285.9	141.9
			12	2416.9	131.0
			13	2537.1	120.2
			14	2646.4	109.3
			15	2744.9	98.5

——(紹介)——

(5) 帶原点波數式 第二圖は第四表の結果をエネルギー階段的に圖示したものである。點線の階段は理論上假想的に存在する最低エネルギー階段である。上下二のこの階段間の間隔を ν_0 で表はすと ν_0 は分子内の電子勵起エネルギーに相當する。之を帶系の原点 (System-origin) と呼ぶ。(正規及び勵起状態間の間隔は便宜上短縮してゐる。)

第二圖に於て矢印を以て一個の吸收帶を示す。故にこの圖は $v''=2$ よりの一の帶級數を表はしてゐる。而して矢の長さは吸收帶の波數に相當するから圖より明かに、一般に $v' \leftarrow v''$ なる吸收帶の原点の波數を ν とすれば、

$$\begin{aligned}\nu &= \nu_0 + \nu_{v',v''} \\ &= \nu_0 + \{ G'(v') - G''(v'') \} \\ &= \nu_0 + \left[\omega_0' \left(v' + \frac{1}{2} \right) - x_0' \omega_0' \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + y_0' \omega_0' \left(v' + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right] \\ &\quad - \left[\omega_0'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - x_0'' \omega_0'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 + y_0'' \omega_0'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right] \\ &\dots\dots\dots (4)\end{aligned}$$

一般の規約に隨て ' は勵起, '' は正規状態を表はすものとする。

(4) に ω_0, x_0, y_0 の値(第三表)及び $\nu_0 = 17869 \text{ cm}^{-1}$ を代入すれば, Cl_2 の帶原点の波數式として

$$\begin{aligned}\nu &= 17869 + \left[261.1 \left(v' + \frac{1}{2} \right) - 5.42 \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\ &\quad - \left[564.9 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - 4.0 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \dots\dots\dots (5)\end{aligned}$$

を得る。但し(5)は鹽素の同位元素の内 $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$ 分子に屬するものである。之を用ひて近似的に鹽素吸收帶の帶頭の波數(第二表)を計算によつて求める事が出来る。

(92) (北川徹三) 分子スペクトルより見た鹽素の分子構造

(1), (4) 及び(5)式は $\left(v+\frac{1}{2}\right)$ なる半量子数の項を含んでゐるので計算上不利である。故に今

$$\left. \begin{aligned} \omega_s - x_s \omega_s + \frac{3}{4} y_s \omega_s + \dots &\equiv a \\ x_s \omega_s - \frac{3}{2} y_s \omega_s + \dots &\equiv b \\ y_s \omega_s + \dots &\equiv c \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

と置くと (1), (4), (5) は夫々 (7), (8), (9) の如く $\left(v+\frac{1}{2}\right)$ の代りに v を以て置きかへた簡単な式を得る。 a , b 及び c は又夫々 ω_s , $x_s \omega_s$ 及び $y_s \omega_s$ として表はす事もある。即ち(1)より

$$\left. \begin{aligned} G(v) &= G(0) + av - bv^2 + cv^3 + \dots \\ G(v) - G(0) &= av - bv^2 + cv^3 + \dots \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

又は

$$\left. \begin{aligned} \nu_0 &= \nu_0^{(0,0)} + [a'v' - b'v'^2 + c'v'^3 + \dots] \\ &\quad - [a''v'' - b''v''^2 + c''v''^3 + \dots] \\ \nu_0^{(0,0)} &\equiv \nu_s + \{G'(0) - G''(0)\} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (8)$$

但し

$\nu_0^{(0,0)}$ は第二圖より明かな如く 0,0 帯 (0,0-band) 即ち $v''=0$ より $v'=0$ への轉移に相當する吸収帯(鹽素では實際に現れない)の原點の波數である。

(8) に a , b 及び $\nu_0^{(0,0)}$ の數値を代入すれば

$$\nu_0 = 17710.7 + [255.7v' - 5.42v'^2] - [560.9v'' - 4.0v''^2] \dots\dots (9)$$

a , b , c 及び $\nu_0^{(0,0)}$ より ν_s , ω_s 等を計算するには次式を用ひる。

$$\left. \begin{aligned} \nu_s &= \nu_0^{(0,0)} - \frac{1}{2}(a' - a'') - \frac{1}{4}(b' - b'') - \frac{1}{8}(c' - c'') \\ \omega_s &= a + b + \frac{3}{4}c \\ x_s \omega_s &= b + \frac{3}{2}c \\ y_s \omega_s &= c \end{aligned} \right\} \dots\dots (10)$$

(6) Morse 函数 今迄は分子の振動エネルギーは唯量子数 v のみの函数として表はして來た結果、第二圖の如きエネルギー階段圖を得た。言ひかへると分子は振動エネルギーとしては、階段的に是等の非連続的なエネルギー値をしにとる事は出来ない、その中間の値は振動エネルギーとして持つ事は出来ないものである。

今分子が理論的に存在する $G(v)=0$ なる状態(第二圖の點線階段)に在るものと想像する。二個の原子核は一定の平衡距離 r_e を保つて静止してゐるから、分子内部の位置エネルギーは最低位にある。今二個の原子を漸次押しちよめて、距離を r_e より小さくしてゆくと、原子間には強い斥力が現れてその爲に位置エネルギーは急激に増加する。反對に距離を r_e より大きくすれば原子間に働く引力の爲に位置エネルギーは再び増加する。更に引き離すに隨て位置エネルギーは益々増大し次第にある一定の極限值に接近する。この極限值は原子を無限大の距離に引き離すに要する仕事であるからその分子の解離熱に相當する。

故に分子の位置エネルギー、 U と原子核の距離、 r との關係を畫けば一の曲線即ち $U(r)$ 曲線を得る。此の曲線に對する函数の形は Kratzer⁷⁾ 及び Fues⁸⁾ によつて、 r_e の附近に於ては $\left(=\frac{r-r_e}{r_e}\right)$ の冪級數に依つて與へられたが、この形は計算に不便である。夫れ故に一般に Morse⁹⁾ の函数が用ひられる。この函数の形は次の如くである、

$$U=E_e+D_e\left[1-e^{-a(r-r_e)}\right]^2\cdots\cdots(11)$$

單位はエルグで表はされてゐるが hc を以て割れば cm^{-1} 單位のものを得る。この式に於て E_e は分子勵起エネルギーで $hc \cdot \nu_0$ に等しい(隨て正規分子にては零である)。 D_e は分子解離熱で [II](8) に述べる如き方法で帶頭分析の結果より求める事が出来る。 e は自然對數の底、 a はある常數でその求め方は次に述べる。 r_e は帶の微細構造分析より求められる¹⁰⁾。この式は $r-r_e$ のかなり廣い範圍に於て非常に嚴密ではないが、近似的によく適合する曲線と與へる。

(94) (北川徹三) 分子スペクトルより見た鹽素の分子構造

a は次の如き表現式を持つてゐる。

$$a = \sqrt{8\pi^2 c x_e \omega_e u / h} \text{ cm}^{-1} \dots \dots \dots (12)$$

μ は二原子の有効質量で、原子の質量を夫々 M_1, M_2 とすると $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ である。 M_1, M_2 は次の如く置く事が出来る。

$$M_1 = A_1 M_0, \quad M_2 = A_2 M_0$$

但し A_1, A_2 は原子量、 M_0 は原子量が1なる假想的原子の質量で

$$M_0 = \text{H 原子の質量} + \text{H の原子量} = \frac{1.662 \times 10^{-24}}{1.0077} \\ = 1.649 \times 10^{-24} \text{ gr.}$$

随て $\mu = 1.649 \times 10^{-24} \frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2} \text{ gr.} \dots \dots \dots (13)$

この μ の値を(12)に代入し既知の数値を入れると ($h = 6.547 \times 10^{-27} \text{ erg sec.}$, $c = 2.99796 \times 10^{10} \text{ cm. sec.}^{-1}$)

$$a = 2.442 \times 10^7 \sqrt{x_e \omega_e \cdot \frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2}} \dots \dots \dots (14)$$

故に a は第三表より容易に計算できる。 Cl_2 に於て $A_1 = A_2 = 35.457$ を代入すれば第五表の a の値を得る。

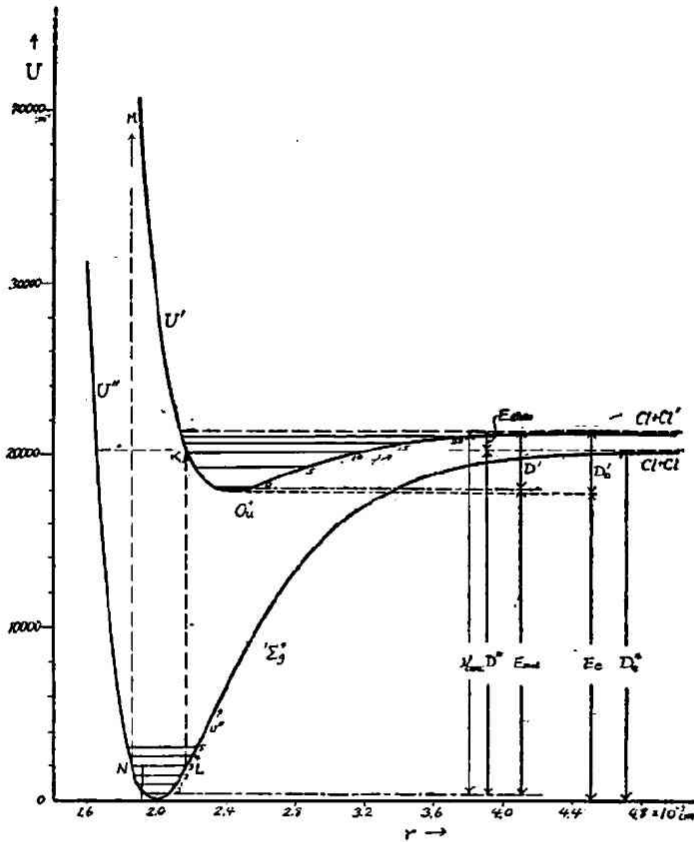
第五表は Cl_2 の Morse 函數を計算するのに必要な常數であつて、之を用ゐて $U(r)$ 曲線を畫く事が出来る。

第 五 表

	ν_e	D_e	a	r_e
勵起状態	17869 cm^{-1}	3251 cm^{-1}	$2.39 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$	$2.42 \times 10^{-8} \text{ cm}$
正規状態	—	20364 cm^{-1}	$2.06 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$	$1.983 \times 10^{-8} \text{ cm}$

(7) $U(r)$ 曲線 第三圖は第五表の値を用ひて(11)式によつて計算した Cl_2 の勵起及び正規状態の $U(r)$ 曲線である。縦軸に位置エネルギー U を cm^{-1} 單位にて、横軸に原子の距離 r を cm 單位にてとる。此の圖には $U(r)$ 曲線の他に、振動階段圖(第二圖)が加つてゐる。曲線の大體の形は $r=r_e$ に極小が有り、

第 三 圖



$r=\infty$ に於て $U=E_0+D_0$ なる漸近線を有してゐる。 $r=0$ に於ては $U=\infty$ にならなければならないが實際上 U は D_0 の數百倍及至數千倍の値となる。

氣體の溫度が低い場合には分子は大部分正規状態の $v''=0$ の階段に在るが、溫度が高くなるに隨て振動のエネルギーを増加し、全分子中の一部は $v''=1, 2, \dots$ の階段に統計的な或る割合を以て配分される。

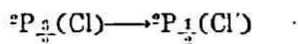
今例へば $v''=3$ の階段を振動してゐる分子を考へると、任意の距離 r に於て

—(紹介)—

(96) (北川徹三) 分子スペクトルより見た鹽素の分子構造

横軸に立てた垂線が $U(r)$ 曲線によつて切りとられる上下二の部分は夫々振動エネルギー中の運動及び位置エネルギーの大きさを與へる。又振動階段と曲線との交點, N 及び L に於ては, 夫々 r は極小値 ($r_{\min.}$) 及び極大値 ($r_{\max.}$) をとるから, 振動はその方向を變じなければならないので一瞬間静止する。即ちこの時が振動階段に於て分子が存在する確率が最も大きい場所である。

今正規状態のある振動階段にある分子が勵起された場合を考えると, 光による勵起過程は分子の振動過程に比べて, 非常に迅速であるが故に, 勵起現象の前後に於ける原子間の距離は全く變らないと見做す事が出来る。而も勵起前に於ける距離は $r_{\min.}$ 及び $r_{\max.}$ である時が最も確率が大であるから, 勵起直後の分子のエネルギーは N 及び L よりの垂線が U' 曲線と交る點によつて表はされ, 吸収帯の波数は垂線の長さに依つて表はされる。⁽¹¹⁾ Franck⁽¹¹⁾ はこの事を定性的に言ひ出したが Condon⁽¹²⁾ に依つて量子力學的の證明を與へられた。故に Franck-Condon の原理と云ふ。例へば $r=r_{\max.}$ なる L より吸収が起れば勵起分子は交點 K の附近の振動階段をとり, スペクトルに於ては $v'=3$ なる v' 帶級數に屬する一群の吸収帯を現はす。 $r=r_{\min.}$ なる N より吸収が起れば勵起分子は交點 M 附近に落ちる。 M 點のエネルギーは勵起状態の分子解離熱より大きいので, 半振動の後には $r \rightarrow \infty$ となり, 勵起分子は二個の原子 ${}^2P_{\frac{1}{2}}(Cl')$ と ${}^2P_{\frac{3}{2}}(Cl)$ とに解離する。然るに正規分子は二個の ${}^2P_{\frac{3}{2}}(Cl)$ に解離するから第三圖に於て二の漸近線の間隔は



即ち原子の勵起エネルギー E_{atom} に等しい。鹽素原子スペクトルの分析より $E_{\text{atom}} = 881 \text{ cm}^{-1}$ である。 M と上の漸近線との間隔は生成原子の飛行エネルギーとなる。

氣體が低温度の時は $v'=0$ の中點よりの吸収が最も確率が大い。高温度になるに従つて高い振動階段 ($v'=4, 5, \dots$) からの吸収が強くなり, スペクトルに於ては吸収帯が長波長の方にも多く現れるやうになる。

(8) 分子解離熱　次に帶面分析の結果から分子解離熱が測定せられる事に就て述べよう。分子解離熱には二の意味がある。實際に用ひられる解離熱は絶対零度に於ける分子が二個の正規原子に解離するに必要なエネルギーを云ふのであるから、之を $U(r)$ 曲線に就て言へば、第三圖に於て $v''=0$ 水準線と U'' 曲線に引いた漸近線との垂直距離 D'' を以て表はす事が出来る。之に對して U'' 曲線の底から漸近線迄の垂直距離 D_0'' は理論的分子解離熱である。故に D'' と D_0'' との間には

$$\therefore D'' = E_{\lambda}'' - hc \cdot G(0)$$

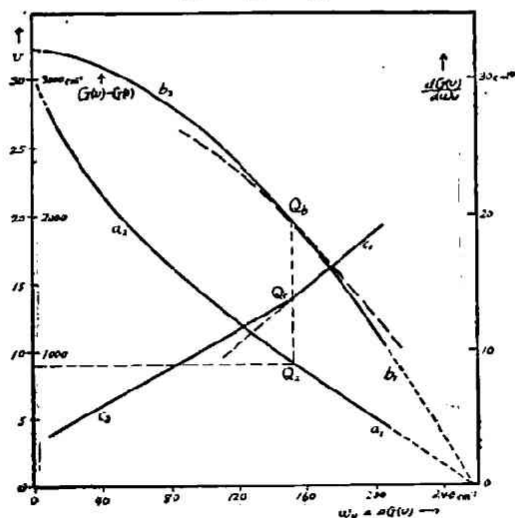
なる関係がある。 $hc \cdot G(0)$ は零度振動エネルギーである。尙励起分子に於ても同様の事が云へる。

扱て第三圖に於て $\nu_{\text{conv.}}$ は $v'=0$ 水準線と U' 曲線に引いた漸近線との垂直距離で表はされるが故に次の關係が圖より明かである。

$$hc \cdot \nu_{\text{conv.}} = E_{\text{atom}} + D'' = E_{\text{mol.}} + D' \dots\dots\dots (15)$$

($E_{\text{mol.}}$ は 0,0 帯のエネルギーで $hc \cdot \nu_0^{(0,0)}$ に等しい。) D'' は之を直接に決定す

第 四 四



—(紹介)—

(98) (北川徹三) 分子スペクトルより見た鹽素の分子構造

る事は困難であるから、先づ $\nu_{\text{conv.}}$ を求め、之より(15)によつて D' 及び D' を計算するのである。

$\nu_{\text{conv.}}$ を決定するには Birge 及び Sponer¹³⁾ に依つて創められた外挿的方法を用ひる。簡単にその方法のみについて述べる事にする。先づ振動階段を表はす式(1)を用ひて、相隣る二の間隔の平均値 ω_v を求めること

$$\begin{aligned}\omega_v \equiv \Delta G(v) &\equiv \frac{1}{2} \{G(v+1) - G(v-1)\} = \omega_e - (2v+1)x_e \omega_e \\ &= a - 2bv \dots\dots\dots(16)\end{aligned}$$

但し $y_e \omega_e$ 或は v 以下の係数を含む項は省略した。この式より ω_e は v と直線的關係にある事を知る。

今横軸に ω_e をとり、縦軸に v をとつて、第二表の帶頭分析の表から ω_e' 及び v' の値を實際にあてはめてみると、第四圖 $a_1 a_2$ の如く直線に非ずして非常に平たいS字狀曲線を得る。即ち前式に於て無視した項の影響が現れて來るのである。 a_2 曲線は v 軸に沿ふて彎曲してゐるので、 $\omega_e = 0$ に於て如何なる v の値($v_{\text{max.}}$)で縦軸を切るかが相當不正確である。 $v_{\text{max.}}$ が定つたならば D を計算する事が出来る。之に反して a_1 曲線は v の小なる値に對して殆ど直線となるので、之を $v=0$ に向つて延長して横軸を切る點より $a(=\omega_e)$, その勾配より $b(=\omega_e x_e)$ が求められる。

ω_e : v 曲線による外挿法は上の如く甚だ不正確であるから、改良された方法は横軸に ω_e をとり、縦軸に振動項 $\{G(v) - G(0)\}$ をとれば一の拋物線 $b_1 b_2$ を得る。しかるにこの拋物線は一の如く見えてゐるが、實は b_1 及び b_2 なる二の拋物線より成るものであつて、その交點 Q_b は $a_1 a_2$ の inflexion point に相當してゐる。 b_2 なる拋物線は殆ど垂直に縦軸を切る所以、その交點より $\{G(v_{\text{max.}}) - G(0)\}$ 即ち $\nu_{\text{conv.}}$ が正確に求められる。

次に横軸に ω_e , 縦軸に $\frac{dG(v)}{d\omega_e}$ をとれば二の拋物線から成る事が更に明かになる。即ち c_1 及び c_2 なる相交る二直線を得、その交點 Q_c は Q_b に相當す

る。斯くの如き現象は Cl_2 のみならず Br_2 , I_2 , ICl , K_2 , O_2 等にも存在し, Q_2 に於て分子の内部構造に突然の變化が行はれるものと考へられてゐる。 Cl_2 にては Q_2 に相當する振動量子数は $v'=9$ で, 分子解離熱の59%の振動エネルギーに當る。帶の微構造分析によればやはり丁度 $v'=9$ に於て慣性能率に突然の變化がある。¹⁰⁾

この方法によつて Cl_2 の $\nu_{\text{conv.}}$ を決定すれば $\nu_{\text{conv.}}=20893\pm 20\text{ cm}^{-1}$ を得る。依つて分子解離熱 D'' は

$$D''=\nu_{\text{conv.}}-\frac{E_{\text{term}}}{hc}=20893-881=20012\text{ cm}^{-1}$$

同様に勵起分子の解離熱 D' は $\nu_{(0,0)}$ の値を代入して

$$D'=\nu_{\text{conv.}}-\nu_{(0,0)}=20893-17711=3182\text{ cm}^{-1}$$

を得る。

分子解離熱を表はすには普通 cm^{-1} よりも寧ろ volt 又は Kcal/mol を用ひる。それらの間の關係は(尙本誌 6, 91頁参照)

$$1\text{ volt}=8106\text{ cm}^{-1}=23.055\text{ Kcal/mol.}$$

鹽素の實際の分子解離熱は次表の通りである。

第 六 表

	D, Volt.	D, Kcal/mol.	D, cm^{-1} .
勵起分子	0.392	9.04	3182
正規分子	2.468	56.9	20012

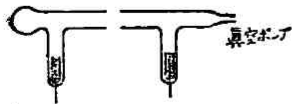
[III] 鹽素の發光スペクトル

放電管中に於ける鹽素の發光スペクトルに關しては, 古くから Goldstein, Mat-¹⁴⁾thies¹⁵⁾ 及び木村,¹⁶⁾ 福田兩氏等の研究がある。何れも發光帶は前節に述べた吸收帶と一致した位置には現れて來ない事を述べてゐる。

(100)

(北川徹三) 分子スペクトルより見た鹽素の分子構造

第五圖



其の後太田、内田¹⁷⁾兩氏が詳細な研究を行つた。

圖は用ひた放電管で、鹽素瓦斯を入れる代りに、白金電極の周圍に NaCl をつめ、放電中常に排氣を行ふ。放電管の色は白味をおびた綠色である。

發光帯は $4900\text{\AA}-2900\text{\AA}$ の間に 58 測定されてゐる。然るに鹽素吸收帯の收斂極限の波長は 4785\AA であるから、その大部分は吸收帯の現れる位置には無くて、連續吸收の行はれる部分にある。又發光帯の帶頭分析を行へば $\omega_s' = \text{ca.} 300\text{cm}^{-1}$, $\omega_s'' = \text{ca.} 800\text{cm}^{-1}$ と云ふ結果を得る。然るに吸收帯に於ては $\omega_s' = 207\text{cm}^{-1} - 9\text{cm}^{-1}$, $\omega_s'' = 555\text{cm}^{-1} - 534\text{cm}^{-1}$ であるから之と比較してみると勵起状態に於ても又正規状態に於ても、その振動階段に一致を見る事は出来ない。故に發光帯を現す分子は普通の鹽素分子とは全く異つた構造を持つてゐるものと考へなければならない。是は或は Cl_2^+ であるとも考へられてゐる。 Br_2 に於ても未だ吸收帯と全く一致した發光帯は得られてゐない。

Kondratjew 及び Leipunsky¹⁸⁾ は Cl_2 を石英管中に封じて單に溫度を約 1000°C にあげた場合に、鹽素はある光を輻射する事を見てゐる。石英管は 1000°C に於てはかなり強い溫度輻射があるので、それと比較しなければならないが、その結果鹽素より出る光の内に、鹽素の吸收帯の收斂極限よりも短波長の方に延びる連續發光がある。この發光機構を彼等は



即ち高溫度に於て熱解離によつて生じた鹽素原子の内、勵起原子と正規原子とが互に衝突する際に、過剰エネルギーを光エネルギーとして放出して、再び分子に還る時の所謂再合發光 (Recombination-Spectrum) であると解釋してゐる。丁度前節の鹽素分子が連續吸收を行つて、光によつて解離する逆の現象である。然し發光帯の事に就ては述べられてゐない。之を要するに鹽素の發光スペクトルに就ては、吸收スペクトルが殆ど完全に研究されてゐるに反して、未だ餘り詳かでない。

い様である。

最後に次には帯の微細構造及び分子の回轉運動に就て述べるべきであるが、之は次の機会にゆづつて今回は述べない事にする。本文は主として Cl_2 の分子構造に就て述べたが、同様の考へは他のハロゲン分子のみならず、すべての二原子分子に對してもあてはまる。他の二原子分子に関する分子恒數を知るには W. Weizel: Handbuch der experimental Physik, Ergänzungsband I. (1931) 或は W. Jevons: Report on Band-Spectra of Diatomic Molecules (1932)を見られたい。

文 献

- 1) 本誌 6, 紹介 88 (1932).
- 2) Hertel: Z. phys. Chem. B. 14, 443, (1931).
- 3) Weizel: Phys. Z. 34, 425, (1933).
- 4) Laird: Astrophys. J. 11, 85. (1901).
- 5) Nakamura: Mem. Coll. Sc. Kyoto Imp. Univ. 9, 353, (1926).
- 6) Kuhn: Z. Phys. 39, 77, (1926).
- 7) Kratzer: Z. Phys. 3, 289, (1920).
- 8) Fues: Ann. d. Phys. 80, 367; 81, 281, (1926).
- 9) Morse: Phys. Rev. 34, 57, (1929).
- 10) Elliott: Proc. Roy. Soc. A. 123, 629, (1929); 127, 638, (1930).
- 11) Franck: Trans. Far. Soc. 21, 536, (1925);
Z. Phys. Chem. 120, 144, (1926).
- 12) Condon: Phys. Rev. 28, 1182, (1926).
- 13) Birge and Sponer: Phys. Rev. 23, 259, (1926)
Birge: Trans. Far. Soc. 25, 707, (1929).

(102) (北川徹三) 分子スペクトルより見た鹽素の分子構造

- 14) Goldstein: Kayser, Handb. d. Spektroskopie, 5, 309.
- 15) Matthies: Ann. d. Phys. 18, 173, (1905).
- 16) Kimura and Fukuda: Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. 4, 155, (1920).
- 17) Ota and Uchida: Jap. J. Phys. 5, 53, (1928).
- 18) Kondratjew und Leipunsky: Trans. Far. Soc. 25, 736, (1929);
Z. Phys. 50, 366, (1928); 56, 353, (1929).